

(11)特許出願公開番号

特開2003-43715

(P2003-43715A)

(43)公開日 平成15年2月14日(2003.2.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
G 0 3 G 5/06	3 1 3	G 0 3 G 5/06	2 H 0 6 8
	3 7 1		3 7 1
	3 7 2		3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号	特願2001-231089(P2001-231089)	(71)出願人	000002037 新電元工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
(22)出願日	平成13年7月31日(2001.7.31)	(71)出願人	000180128 山梨電子工業株式会社 山梨県甲府市宮原町1014
		(72)発明者	鈴木 一 山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工業株式会社内
		(74)代理人	100066692 弁理士 浅村 皓 (外3名)

[最終頁に続く](#)

(54)【発明の名称】 電子写真感光体

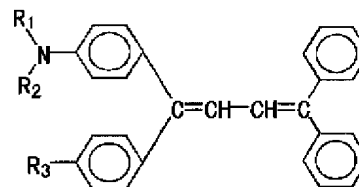
(57) 【要約】

【課題】 高感度であるとともに使用開始初期から寿命がくるまで高品質な画像を提供できる電子写真感光体。

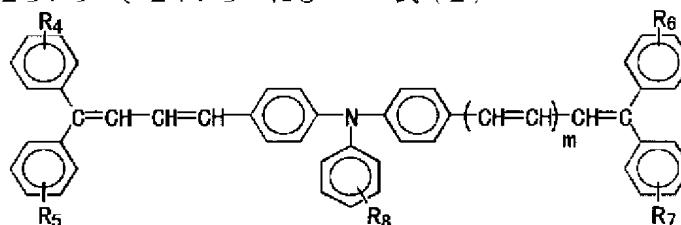
【解決手段】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂とを含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを有するフタロシアニン組成物であって、該フタロシアニン組成物がCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角 $9.0^{\circ}$ に最大ピークを有し、且つ $7.0^{\circ}$ 、 $18.0^{\circ}$ 、 $23.9^{\circ}$ 、 $27.3^{\circ}$ にも

ピークを有するものであり、該電荷移動材料が式（１）で表される化合物及び/又は式（２）で表される化合物を含有する電子写真感光体。

式 (1)



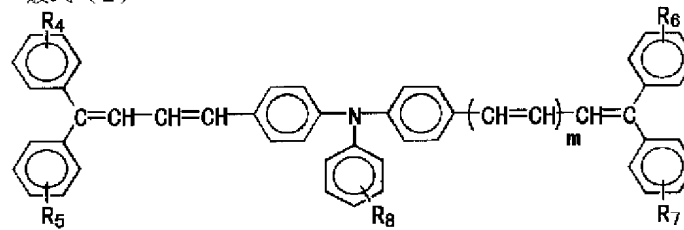
式 (2)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂とを含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンとを有するフタロシアニン組成物であって、該フタロシアニン組成物がCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$ )9.0 $^\circ$ に最大ピークを有し、且つ7.0 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、23.9 $^\circ$ 、27.3 $^\circ$ にもピークを有するものであり、該電荷移動材料が一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

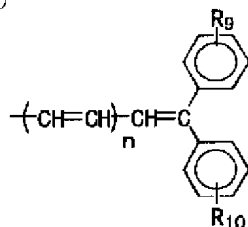
一般式(2)



(式中、R<sub>4</sub>～R<sub>7</sub>は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sub>8</sub>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、又は置換基を有してもよいアルケニル基若しくはアルカジエニル基、又は一般式(3)のいずれかを表し、mは0又は1の整数を表す。)

## 【化3】

一般式(3)



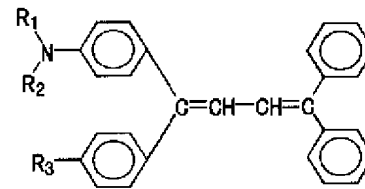
(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、nは0又は1の整数を表す。)

【請求項2】 請求項1の電子写真感光体において、該フタロシアニン組成物がブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$ )26.1 $^\circ$ 、27.8 $^\circ$ にもピークを有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項3】 導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂とを有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生材料がオキ※50

## \*【化1】

一般式(1)



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>は、水素原子又はジアルキルアミノ基のいずれかを表す。)

## 【化2】

\*

※シチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを含有するフタロシアニン組成物であって、該フタロシアニン組成物が、該感光層が形成された後に感光層から抽出した状態でCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$ )9.0 $^\circ$ に最大ピークを有し、且つ7.0 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、23.9 $^\circ$ 、27.3 $^\circ$ にもピークを有するものであり、該電荷移動材料が一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の電子写真感光体において、該感光層が少なくとも該電荷発生材料と結着樹脂とからなる電荷発生層と、少なくとも該電荷移動材料と結着樹脂とからなる電荷移動層とよりなることを特徴とする電子写真感光体。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の電子写真感光体において、該電荷移動材料が一般式(1)で表される少なくとも1種類の化合物及び一般式(2)で表される少なくとも1種類の化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特定の結晶型であるフタロシアニン組成物を電荷発生材料として含有し、特定の化合物を電荷移動材料として含有する電子写真感光体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、電子写真方式を採用する、ノンインパクトプリンタの露光光源としては半導体レーザーや

LEDなど長波長の光源が主に使用されている。そのため、電子写真感光体は長波長域に感度を有する電荷発生材料を使用するのが一般的である。従来より、このような材料としてフタロシアニン系顔料がよく用いられている。このフタロシアニン系顔料はその結晶型によって感度が異なることはよく知られている。また、近年の省電力化に伴い、プリンタ等電子写真装置の露光光源の出力を抑えるために電子写真感光体には高感度化の要求が高まっている。一方、電子写真感光体を製造する方法としてはさまざまな方法が検討されているが、電荷発生材料

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】フタロシアニン系顔料のなかで長波長域に高い感度を有するものとしてはオキシチタニウムフタロシアニンがあげられる。オキシチタニウムフタロシアニンには、いくつもの結晶型が紹介されているが、その中でも $9.5^\circ$ 、 $9.7^\circ$ 、 $11.7^\circ$ 、 $15.0^\circ$ 、 $23.5^\circ$ 、 $24.1^\circ$ 、 $27.3^\circ$ にX線回折ピークを示すものが高感度であるとされている。しかしながら、十分な高感度を得ることができないのが現状である。また、高い電荷発生効率を有する電荷発生材料を用いても、電荷移動材料との相性が悪いと十分な感度を得ることができないだけでなく、残留電位の上昇などが起こってしまう。電荷発生材料と電荷移動材料との相性は、さまざまな視点から研究されているが、明確に見出されてはいないのが現状である。一方、電子写真感光体を取り巻く市場要求としては、高感度であるとともに、使用環境にとらわれず、使用開始初期から寿命がくるまで高品質な画像を提供できる電子写真感光体が要求されている。現在のところ、このような高い市場要求にこたえることができるは見出されておらず、そこで本発明の課題はそのような電子写真感光体を提供することである。

#### 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、電荷発生材料として特定のX線回折ピークを示すフタロシアニン組成物を用い、特定化合物の電荷移動材料を用いた電子写真感光体が、前記従来の技術の問題点を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は、上記のような研究結果から得られたものであり、請求項1記載の発明は、導電性支持体上に少なくとも電荷発生材料と電荷移動材料と結着樹脂を含有する感光層を積層してなる電子写真感光体において、該電荷発生材料がオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを含有するフタロシアニン組成物であって、該フタロシアニン組成物がCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $9.0^\circ$ に最大ピークを

有し、且つ $7.0^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.3^\circ$ にもピークを有するものであり、該電荷移動材料が一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)で表される化合物を含有することを特徴とする電子写真感光体である。該フタロシアニン組成物は、長波長域に高い光感度を有し、しかも塗工液とした時の結晶安定性が高い。そして一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)で表される化合物は、該フタロシアニンとの相性がよく、本発明の電子写真感光体は、高感度且つ低残留電位という優れた電気特性を示すものである。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】以下に本発明の実施の形態を説明する。本発明で用いられるフタロシアニン組成物は、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを含有するものである。これらのフタロシアニンは公知の製造方法で合成することができる。

【0006】フタロシアニン組成物の製造法としては、例えば、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを酸に溶解させ、水と有機溶剤混合液で析出させる方法、あるいは上記酸溶液をアルコールで析出させる方法、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを上記同様酸に溶解させ水中で析出させたウェットペーストを有機溶剤で処理する方法、また、オキシチタニウムフタロシアニン(または無金属フタロシアニン)存在下で無金属フタロシアニン(またはオキシチタニウムフタロシアニン)を合成しそれを水の存在下で有機溶剤で処理する方法等が好ましい。

【0007】このようにして得られたフタロシアニン組成物は、図1に示すようにCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角( $2\theta \pm 0.2^\circ$ ) $9.0^\circ$ に最大ピークを有し、且つ $7.0^\circ$ 、 $18.0^\circ$ 、 $23.9^\circ$ 、 $27.3^\circ$ にもピークを有するものである。このフタロシアニン組成物は $26.1^\circ$ 、 $28.6^\circ$ にもピークを示す。

【0008】本発明のフタロシアニン組成物はオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンを含有しているが、オキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニン以外のフタロシアニン類を更に含有してもよい。その含有してもよいフタロシアニン類としては、それ自体公知のフタロシアニン及びその誘導体の何れでもよい。誘導体とは、フタロシアニンのイソインドール環に置換基を有するもの、あるいは中心金属に配位子を有するものを挙げることができる。含有してもよいフタロシアニン類の具体例としては無金属フタロシアニン類、オキシチタニウムフタロシアニン類、バナジルフタロシアニン類、銅フタロシアニン類、アルミニウムフタロシアニン類、ガリウムフタロシアニン類、インジウムフタロシアニン類、ゲルマニウムフタロシアニン類、リチウムフタロシアニン類、ナトリウムフタロシアニン類、カリウムフタロシアニン類、ジルコニウムフタロシ

アニン類、ハフニウムフタロシアニン、マグネシウムフタロシアニン類、スズフタロシアニン類、亜鉛フタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、ニッケルフタロシアニン類、バリウムフタロシアニン類、ベリリウムフタロシアニン類、カドミウムフタロシアニン類、コバルトフタロシアニン類、鉄フタロシアニン類、シリコンフタロシアニン類、鉛フタロシアニン類、銀フタロシアニン類、金フタロシアニン類、白金フタロシアニン類、ルテニウムフタロシアニン類、パラジウムフタロシアニン類、無金属ナフタロシアニン類、チタニルナフタロシアニン類等が挙げられる。特にこの中でもバナジルオキシフタロシアニン、クロロアルミニウムフタロシアニン、クロロガリウムフタロシアニン、クロロインジウムフタロシアニン、ジクロロゲルマニウムフタロシアニン、ヒドロキシアリミニウムフタロシアニン、ヒドロキシガリウムフタロシアニン、ヒドロキシインジウムフタロシアニン、ジヒドロキシゲルマニウムフタロシアニンが好ましい。

【0009】本発明のフタロシアニン組成物におけるオキシチタニウムフタロシアニンと無金属フタロシアニンの比率は、オキシチタニウムフタロシアニン100重量部に対して、無金属フタロシアニンは0.1重量部以上、100重量部以下が好ましく、80重量部以上、90重量部以下がより好ましい。

【0010】図2及び図3は、本発明に係る電子写真感光体の好ましい実施の形態の構成を示す断面図である。

【0011】図2において、1は本発明に適用可能な機能分離型の電子写真感光体を示したものであり、導電性の基体11上に、電荷発生層12と電荷移動層13とがこの順で形成されており、これら電荷発生層12と電荷移動層13とによって感光層14が構成されている。電荷発生層12の形成方法としては、各種の方法を使用することができるが、例えば本発明のフタロシアニン組成物を電荷発生材料として用い、バインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、所定の下地となる基体11上に塗布し、必要に応じて乾燥させて形成することができる。電荷移動層13は、少なくとも後述する電荷移動材料を有するものであり、この電荷移動層13は、例えば、その下地となる電荷発生層12上に電荷移動剤をバインダー樹脂を用いて結着することにより形成することができる。電荷移動層13の形成方法としては、各種の方法を使用することができるが、通常の場合、電荷移動材料をバインダー樹脂とともに適当な溶媒により分散もしくは溶解した塗布液を、下地となる電荷発生層12上に塗布し、乾燥させる方法を用いることができる。図2において、電荷発生層12と電荷移動層13を上下逆に積層させることもできる。

【0012】図3において、2は本発明に適用可能な単層型の電子写真感光体を示したものであり、基体21上に、電荷発生材料と電荷移動材料とを含有させた感光層

24が形成されている。

【0013】この電子写真感光体2は、基体21の上に本発明のフタロシアニン組成物が電荷発生材料として用いられ、後述する電荷移動材料とバインダー樹脂中と共に混合、分散された塗布液を、下地となる基体21上に塗布し、乾燥させる方法を用いることができる。

【0014】電子写真感光体1、2における基体11、21としては、アルミニウム、真鍮、ステンレス鋼、ニッケル、クロム、チタン、金、銀、銅、錫、白金、モリブデン、インジウム等の金属単体やその合金の加工体を用いることができる。

【0015】上記金属や合金等の基体表面に、さらに蒸着、メッキ等により導電性物質の薄膜を形成してもよい。基体自体を導電性物質で構成してもよいが、非導電性のプラスチック板およびフィルム表面に、上記金属や炭素等の薄膜を蒸着、メッキ等の方法により形成し、導電性を持たせてもよい。

【0016】また、基体として樹脂を用いる場合、樹脂中に金属粉や導電性カーボンなどの導電剤を含有させたり、基体形成用樹脂として導電性樹脂を用いることもできる。さらに、基体にガラスを用いる場合、その表面に酸化錫、酸化インジウム、ヨウ化アルミニウムで被覆し、導電性を持たせてもよい。その種類や形状は、特に制限されることなく、導電性を有する種々の材料を使用して基体11、21を構成することができる。

【0017】一般に基体11、21としては、円筒状のアルミニウム管単体やその表面をアルマイト処理したもの、またはアルミニウム管上に樹脂層を形成したものがよく用いられる。この樹脂層は接着向上機能、アルミニウム管からの流れ込み電流を防止するバリアー機能、アルミニウム管表面の欠陥被覆機能等をもつ。この樹脂層には、ポリエチレン樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルブチラル樹脂、ポリアミド樹脂、ナイロン樹脂、アルキド樹脂、メラミン樹脂等の各種樹脂を用いることができる。これらの樹脂層は、単独の樹脂で構成してもよく、2種類以上の樹脂を混合して構成してもよい。また、層中に金属化合物、カーボン、シリカ、樹脂粉末等を分散させることもできる。更に、特性改善のために各種顔料、電子受容性物質や電子供与性物質等を含有させることもできる。

【0018】電荷発生材料としては、CuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta$ ±0.2°)9.0°に最大ピークを有し、且つ7.0°、18.0°、23.9°、27.3°にもピークを有するフタロシアニン組成物が用いられる。

【0019】また、本発明の電子写真感光体の感光層を形成した後、その感光層から抽出されたフタロシアニン組成物においても上記と同様の測定結果が得られる。このフタロシアニン組成物を用いることにより、長波長域

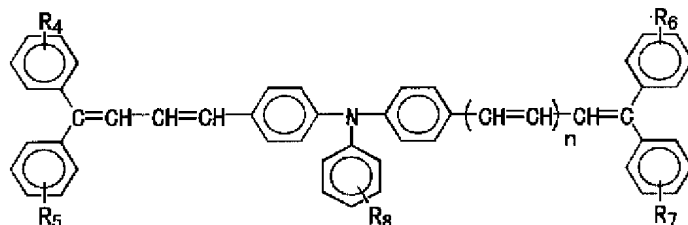
に優れた感度を示す電子写真感光体を提供できる。

【0020】感光層中からフタロシアニン組成物を抽出する場合には、フタロシアニン組成物が結晶転移しないように注意しなければならない。また、感光層中にはバインダー樹脂や電荷移動材料などが含有されており、X線回折スペクトルを測定する上でそれらが障害になる。よって、バインダー樹脂や電荷移動材料等を除去しフタロシアニン組成物の結晶型を変えない溶媒を適宜選択する必要がある。

【0021】感光層中には、適切な光感度波長や増感作用を得るために、本発明のフタロシアニン組成物とともに、フタロシアニン顔料やアゾ顔料などを混合させることもできる。これらは、感度の相性が良い点で望ましい。その他、例えば、モノアゾ顔料、ビスアゾ顔料、トリシアゾ顔料、ポリアゾ顔料、インジゴ顔料、スレン顔料、トルイジン顔料、ピラゾリン顔料、ペリレン顔料、キナクリドン顔料、ピリリウム塩等を用いることができる。

【0022】感光層14、24を形成するためのバインダー樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン-アクリル樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、ポリプロピレン樹脂、塩化ビニル樹脂、塩素化ポリエーテル、塩化ビニル-酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、フラン樹脂、ニトリル樹脂、アルキッド樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、ポリアリレート樹脂、ジアリレート樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリルスルホン樹脂、シリコーン樹脂、ケトン樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂、フェノール樹脂、EVA（エチレン・酢酸ビニル）樹脂、ACS（アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン）樹脂、ABS（アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン）樹脂及びエポキシアリレート等の樹脂がある。それらは単体で用いてもよいが、2種以上混合して使用することも可能である。分子量の異なった樹脂を混合して用いた場合※

一般式(2)



(式中、R<sub>4</sub>～R<sub>7</sub>は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、R<sub>8</sub>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、置換基を有してもよいアリール基、又※50

※には、硬度や耐摩耗性を改善できて好ましい。

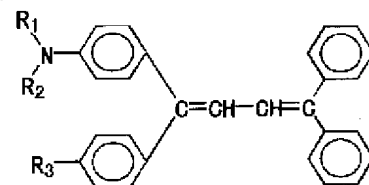
【0023】なお、感光層が電荷発生層と電荷移動層とからなる場合には、前記樹脂はどちらの層にも適用できる。

【0024】塗布液に使用する溶剤には、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、ブタノール等のアルコール類、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン等の飽和脂肪族炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、クロロベンゼン等の塩素系炭化水素、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル等のエステル類、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサラン、ジオキサン、あるいはアニソール等のエーテル系溶媒、N、N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等がある。特にその中でも、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、エーテル系溶媒、あるいはハロゲン化炭化水素系溶媒が好ましく、これらは単独、あるいは2種以上の混合溶媒として用いることができる。

【0025】本発明の電子写真感光体において、電荷移動材料には一般式(1)で表される化合物及び/又は一般式(2)で表される化合物が含有される。

【化4】

一般式(1)



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、各々独立に置換基を有してもよい炭素数1～6のアルキル基を表し、R<sub>3</sub>は、水素原子又はジアルキルアミノ基のいずれかを表す。)

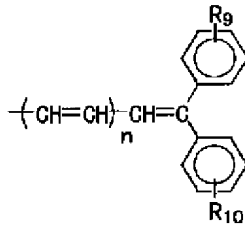
【化5】

※は置換基を有してもよいアルケニル基若しくはアルカジエニル基、又は一般式(3)のいずれかを表し、mは0又は1の整数を表す。)

【0026】

【化6】

9  
一般式(3)



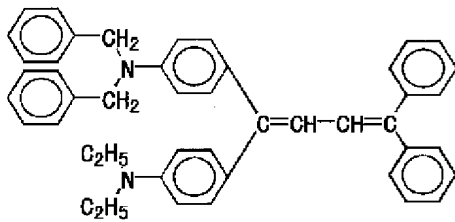
(式中、R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>は、各々同一であっても異なってもよく、各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルキル基若しくはアルコキシ基、又は置換基を有してもよいアリール基のいずれかを表し、nは0又は1の整数を表す。)

上記電荷移動材料は、該フタロシアニンとの相性がよく、本発明の電子写真感光体は、高感度且つ低残留電位という優れた電気特性を示すものである。

【0027】一般式(1)に示す化合物において、特に式(4)及び式(5)に示す化合物が該フタロシアニン組成物との相性がよく好ましい。

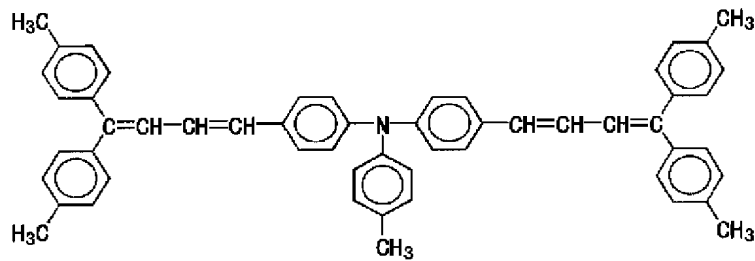
【化7】

式(4)



20

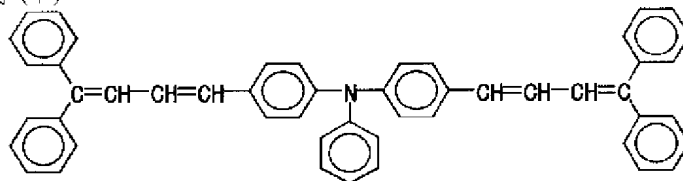
式(6)



\*

【化10】

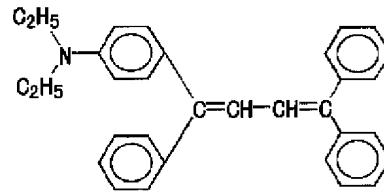
式(7)



【化11】

\*【化8】

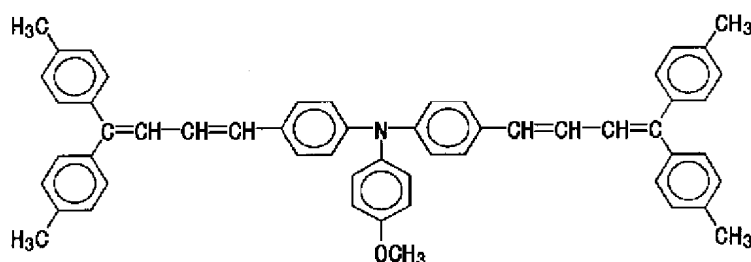
式(5)



【0028】また、一般式(2)に示す化合物において、特に式(6)、式(7)、式(8)、式(9)に示す化合物が該フタロシアニン組成物との相性がよく好ましい。

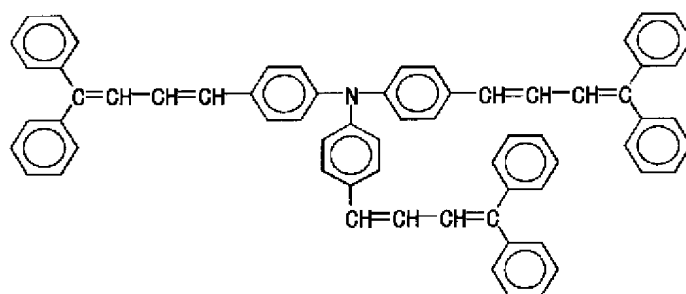
【化9】

式(8)



【化12】

式(9)



【0029】また、一般式(1)で表される化合物と一般式(2)で表される化合物を同時に電荷移動材料として用いても、よい特性が得られて好ましい。

【0030】上記電荷移動材料に加えて、他の電荷移動材料を含有させることもできる。他の電荷移動材料としては、ポリビニルカルバゾール、ハロゲン化ポリビニルカルバゾール、ポリビニルピレン、ポリビニルインドキノキサリン、ポリビニルベンゾチオフェン、ポリビニルアントラセン、ポリビニルアクリジン、ポリビニルピラゾリン、ポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリイソチアナフテン、ポリアニリン、ポリジアセチレン、ポリヘプタジエン、ポリピリジンジイル、ポリキノリン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェロセニレン、ポリペリナフチレン、ポリフタロシアニン等の導電性高分子化合物を用いることができる。又、低分子化合物として、トリニトロフルオレノン、テトラシアノエチレン、テトラシアノキノジメタン、キノン、ジフェノキノン、ナフトキノン、アントラキノン及びこれらの誘導体、アントラセン、ピレン、フェナントレン等の多環芳香族化合物、インドール、カルバゾール、イミダゾール等の含窒素複素環化合物、フルオレノン、フルオレン、オキサジアゾール、オキサゾール、ピラゾリン、ヒドラゾン、トリフェニルメタン、トリフェニルアミン、エナミン、スチルベン等を使用することができる。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリル酸等の高分子化合物にLiイオン等の金属イオンをドーブした高分子固体電解質等も用いることができる。さらに、テトラシアフルバレン-テトラシアノキノジメタンで代表される電子供与\*

性化合物と電子受容性化合物で形成された有機電荷移動錯体等も用いることができ、これらを1種だけ添加して又は2種以上の化合物を混合して添加して、所望の感光体特性を得ることができる。

【0031】本発明の電子写真感光体1、2を製造するための塗布液には、特性を損なわない範囲で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、ラジカル捕捉剤、軟化剤、硬化剤、架橋剤等を添加して、感光体の特性、耐久性、機械特性の向上を図ることができる。特に、フェノール系酸化防止剤は感光体の耐久性向上に寄与し有用である。さらに、分散安定剤、沈降防止剤、色分かれ防止剤、レベリング剤、消泡剤、増粘剤、艶消し剤等を添加すれば、感光体の仕上がり外観や、塗布液の寿命を改善できる。

【0032】加えて、感光層14、24の上に、ポリビニルホルマール樹脂、ポリカーボネート樹脂、フッ素樹脂、ポリウレタン樹脂、シリコン樹脂等の有機薄膜や、シランカップリング剤の加水分解物で形成されるシロキサン構造体から成る薄膜を成膜して表面保護層を設けてもよく、その場合には、感光体の耐久性が向上するので好ましい。この表面保護層は、耐久性向上以外の他の機能を向上させるために設けてもよい。

【0033】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例により詳しく説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0034】(実施例1)アルキド樹脂とメラミン樹脂を6/4の重量割合で混合し、酸化チタンを混合樹脂に対する重量比1/3の割合で用意し、メチルエチルケトンに溶解分散し、下引層用塗工液を準備する。アルミ合金からなる円筒状基体を該下引層用塗工液に浸漬塗工し、130℃で20分乾燥し膜厚0.8μmの下引層を

形成した。図1に示すCuK $\alpha$ を線源とするX線回折スペクトルにおいてブラッグ角(2 $\theta \pm 0.2^\circ$ ) 9.0 $^\circ$ に最大ピークを有し、且つ7.0 $^\circ$ 、18.0 $^\circ$ 、23.9 $^\circ$ 、27.3 $^\circ$ にもピークを有するフタロシアニン組成物からなる電荷発生材料とポリビニルブチラル樹脂を重量比2:1の割合で用意し、1,3-ジオキソランとシクロヘキサノンの9:1の混合溶媒で湿式分散し、電荷発生層用塗工液を準備する。下引層を形成した基体を該電荷発生層用塗工液に浸漬塗工後乾燥し、膜厚0.2 $\mu\text{m}$ の電荷発生層を形成した。式(4)で表される電荷移動材料とポリカーボネートZ樹脂と2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールを重量比8:10:0.8で用意し、クロロホルムに溶解し、電荷移動層用塗工液を準備する。電荷発生層を形成した基体を該電荷移動層用塗工液に浸漬塗工し、100 $^\circ\text{C}$ で60分乾燥し膜厚21.0 $\mu\text{m}$ の電荷移動層を形成し、電子写真感光体を作製した。実施例1で得られた感光体表面に事務用カッターで円周方向とそれに交差する円筒軸方向にそれぞれ切込みを入れ、一辺が約2cmの切れ目を形成させる。その切り目の入った部分よりピンセットを用いて感光膜を剥離する。4-メトキシ-4-メチルペンタノン(PTX)15mlを50mlビーカーに入れ、その中に前記剥離膜を浸漬し、電荷移動層を完全に溶解させた後によくかき混ぜてゲル状の微細片として溶媒中に分散させる。これをテフロン(登録商標)製メンブランフィルター(Pore size 0.2 $\mu\text{m}$ )で吸引ろ過し、ろ過物をPTX 10mlで洗浄する。次にろ過物が内側になるようにメンブランフィルターをシリコン無反射板に密着させ、メンブランフィルターだけを剥がしてシリコン無反射板にオキシチタニウムフタロシアニンを付着させ、それを風乾しX線回折の検体試料とした。この検体試料をCuK $\alpha$ を線源とするX線回折装置で測定すると、図1と同等の回折ピークを示した。

【0035】(実施例2)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(5)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0036】(実施例3)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(5)で表される化合物と式(6)で表される化合物を重量比3/7で混合した電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0037】(実施例4)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(6)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0038】(実施例5)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(7)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成し

た。

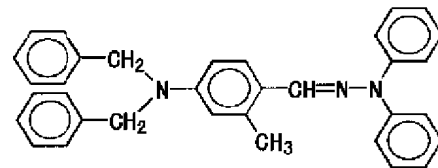
【0039】(実施例6)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(8)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0040】(実施例7)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(9)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。

【0041】(比較例1~3)実施例1で用いられた電荷移動材料に代えて、式(10)~式(12)で表される電荷移動材料を用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。各電子写真感光体をそれぞれ比較例1~3とした。

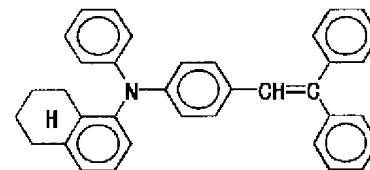
【化13】

式(10)



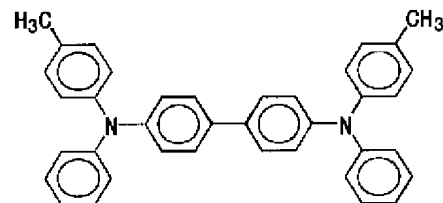
【化14】

式(11)



【化15】

式(12)



【0042】(比較例4~6)実施例1で用いられた電荷発生材料に代えて、図4及び図5で表されるオキシチタニウムフタロシアニン及び公知の $\beta$ 型オキシチタニウムフタロシアニンを電荷発生材料として用い、他は実施例1と同様にして電子写真感光体を作成した。各電子写真感光体をそれぞれ比較例4~6とした。

【0043】電子写真感光体の評価1

XEROX社製Work Centre 665の現像器位置に表面電位計を設置した改造機を用い、実施例1~7及び比較例1~4で得られた電子写真感光体を搭載した。初期特性として、帯電後の帯電電位V0と、帯電後感光体を放置し表面電位が安定したときの残留電位Verを測定した。帯電された感光ドラムを波長780nmのレーザー光で露光し、露光後の表面電位を1/2に



減衰させるエネルギー量を測定し、 $E1/2$  ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ ) とした。以上の評価を測定環境温度25℃湿度50% (N/N)、測定環境温度10℃湿度20% (L/L)、測定環境温度45℃湿度50% (H/N) の三環境で行った。結果を表1に示す。

電子写真感光体の評価2

5Kランニング特性として、A4サイズの紙を5,000\*

\*0枚ランニングし、その後、評価1と同様に帯電電位、残留電位及び半減エネルギーを測定した。その時の測定環境は測定環境温度25℃湿度50% (N/N) で行った。結果を表1に示す。

【0044】

【表1】

	評価環境	初期特性			5Kランニング後		
		V0 (-V)	Ver (-V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )	V0 (-V)	Ver (-V)	E1/2 ( $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ )
実施例1	N/N	695	15	0.2	685	12	0.21
	L/L	685	18	0.21			
	H/N	690	12	0.2			
実施例2	N/N	705	25	0.2	700	28	0.21
	L/L	700	30	0.2			
	H/N	710	22	0.2			
実施例3	N/N	690	12	0.2	685	15	0.21
	L/L	685	15	0.21			
	H/N	693	10	0.2			
実施例4	N/N	690	15	0.18	684	18	0.19
	L/L	688	20	0.18			
	H/N	695	15	0.18			
実施例5	N/N	688	18	0.19	683	22	0.22
	L/L	682	25	0.19			
	H/N	692	15	0.18			
実施例6	N/N	692	15	0.18	685	20	0.19
	L/L	685	20	0.18			
	H/N	690	15	0.19			
実施例7	N/N	685	18	0.2	682	20	0.21
	L/L	680	22	0.21			
	H/N	688	15	0.2			
比較例1	N/N	690	60	0.25	695	100	0.28
	L/L	680	110	0.27			
	H/N	695	45	0.24			
比較例2	N/N	710	110	0.26	700	180	0.3
	L/L	705	150	0.28			
	H/N	710	100	0.25			
比較例3	N/N	700	50	0.21	625	65	0.23
	L/L	695	80	0.22			
	H/N	698	38	0.2			
比較例4	N/N	690	20	0.2	650	25	0.21
	L/L	700	25	0.18			
	H/N	670	15	0.16			
比較例5	N/N	692	15	0.17	659	25	0.19
	L/L	700	20	0.18			
	H/N	670	15	0.15			
比較例6	N/N	700	22	0.5	675	45	0.52
	L/L	705	25	0.51			
	H/N	695	20	0.49			

【0045】表1から、実施例1～7は半減露光量が少なく高感度であることがわかる。また、三環境における電位差及び半減エネルギー差がほとんどなく、使用環境に依存しないことがわかる。更に、5,000枚ランニング前後のV0の差が10V以内で、Verの差は5V

【0046】比較例1及び比較例2は、全体的にVerが高く、且つ三環境におけるVerの差が大きいことがわかる。また、電荷発生材料及と電荷移動材料の相性があまりよくないため、半減エネルギーが実施例よりも高くなっており、ランニング前後のVerの差も大きくなっている。

【0047】比較例3も全体的にVerが高く、且つ三

※環境におけるVerの差が大きいことがわかる。また、ランニング前後のV0及びVLの差が大きく、繰り返し安定性に欠けていることがわかる。

【0048】比較例4及び比較例5は半減エネルギーについては実施例と同等以上の値であるが、ランニング前後のV0の差が30～40V程度あり、繰り返しにおける電位安定性に欠けており、高い市場要求に答えられないものである。

【0049】比較例5は半減エネルギーが極めて高く、且つランニング前後のVerの差も大きい。

【0050】

【発明の効果】実施例と比較例の特性差からみてもわかるように、本発明の電子写真感光体は、少ない半減エネルギーであるため高感度であり、且つ使用環境に依存しない安定した電位を示し、更にランニング後でも初期と

変わらない特性を示すものであり、高い市場要求に答えられるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のフタロシアニン組成物のX線回折図である。

【図2】積層型電子写真感光体の一例を示す断面図である。

【図3】単層型電子写真感光体の一例を示す断面図である。

【図4】比較例4で用いたオキシチタニウムフタロシア

ニンのX線回折図である。

【図5】比較例5で用いたオキシチタニウムフタロシアニンのX線回折図である。

【符号の説明】

1、2 電子写真感光体

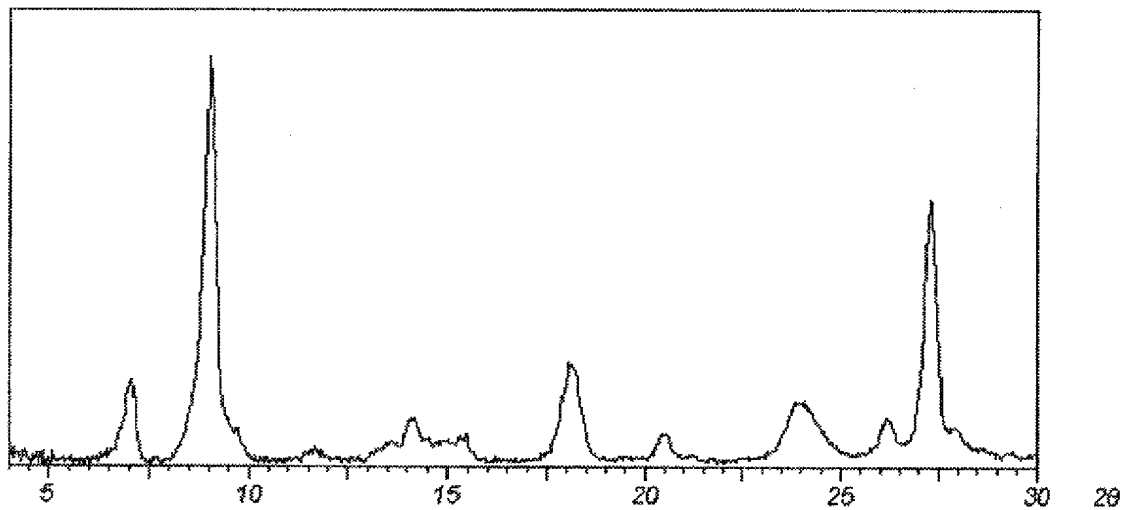
11、21 導電性基体

12 電荷発生層

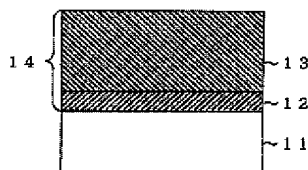
13 電荷移動層

14、24 感光層

【図1】



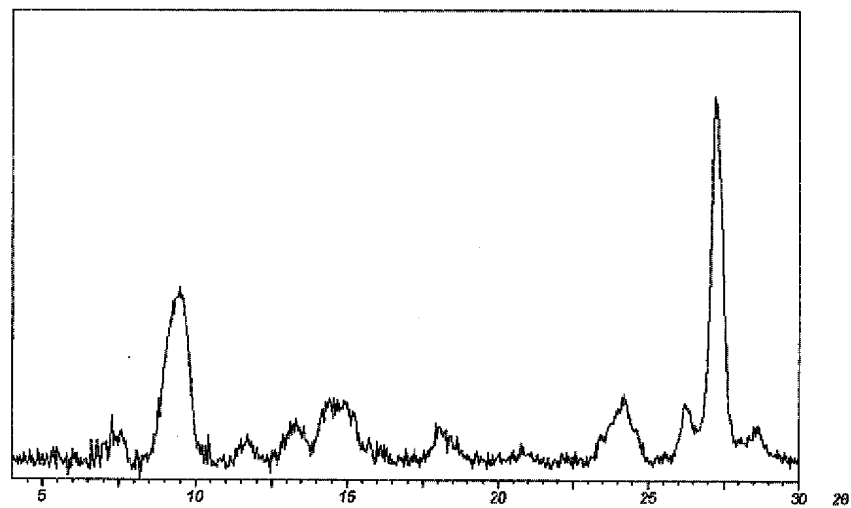
【図2】



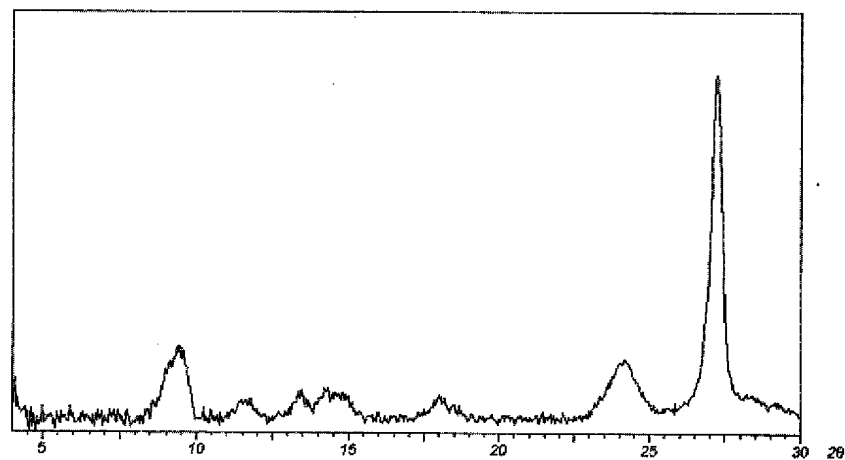
【図3】



【図4】



【図5】




---

フロントページの続き

(72)発明者 中村 秀樹  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内

(72)発明者 篠原 巧  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内

(72)発明者 田中 忠  
山梨県甲府市宮原町1014番地 山梨電子工  
業株式会社内

Fターム(参考) 2H068 AA19 AA20 AA34 AA35 BA13  
BA38 BA39